

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-147764

(P2000-147764A)

(43)公開日 平成12年5月26日(2000.5.26)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 0 3 F 7/032		G 0 3 F 7/032	2 H 0 2 5
	7/023 5 1 1	7/023 5 1 1	
	7/038 6 0 1	7/038 6 0 1	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-317971

(22)出願日 平成10年11月9日(1998.11.9)

(71)出願人 397040605

クラリアント ジャパン 株式会社

東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京

グリーンコート センターオフィス9階

(72)発明者 小林 聡

静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアン

ト ジャパン株式会社内

(72)発明者 塩田 英和

静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアン

ト ジャパン株式会社内

(74)代理人 100108350

弁理士 鐘尾 宏紀 (外1名)

最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

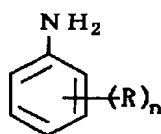
## (57)【要約】

【課題】本発明は、良好なパターンを形成することができ、特に基板に対する高い密着性を有し、かつポストベーク後においても剥離液により容易に溶解除去される感放射線性樹脂組成物を提供する。

【構成】キノンジアジドノボラックタイプのポジ型感放射線性樹脂組成物および化学増幅型ネガ型感放射線性樹脂組成物等のアルカリ可溶性樹脂含有感放射線性樹脂組成物中のアルカリ可溶性樹脂として、下記一般式

(I)で表される化合物と必要に応じフェノール類とを、アルデヒド化合物により重縮合することにより得られるアルカリ可溶性樹脂を用いる。

【化】



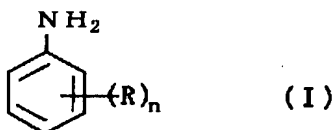
(式中、Rは水酸基または炭素数1～4のアルキル基を表し、nは0または1～3の整数を表し、nが2または

3のときには、各Rは同一でも異なるものでもよい。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ可溶性樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物において、該アルカリ可溶性樹脂が、少なくとも、下記一般式 (I) で表される化合物を単量体の一成分とするアルカリ可溶性樹脂を含むものであることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

## 【化 1】



(式中、R は水酸基または炭素数 1～4 のアルキル基を表し、n は 0 または 1～3 の整数を表し、n が 2 または 3 のときには、各 R は同一でも異なるものでもよい。)

【請求項 2】 請求項 1 記載の感放射線性樹脂組成物において、アルカリ可溶性樹脂が上記一般式 (I) で表される化合物とフェノール類とをホルマリンなどのアルデヒド類で重縮合することにより得られるものを含むことを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 1 記載の感放射線性樹脂組成物において、上記一般式 (I) で表される化合物の割合が全アルカリ可溶性樹脂中において 0.1～40 重量%であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体デバイスや液晶表示装置等を製造するための、さらに詳しくは、良好なパターンを形成し、特に基板との密着性に優れ、かつ剥離液で容易に除去することのできる感放射線性樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から IC や LSI などの半導体デバイスや液晶表示装置などの製造プロセスにおいては、シリコン基板やアルミニウム、モリブデン、クロムなどの金属膜基板、また ITO などの金属酸化膜基板上に感放射線性樹脂 (フォトレジスト) の薄膜を形成し、このフォトレジスト膜をマスクパターンを介して紫外線などにより照射した後現像し、得られたフォトレジストのパターンをマスクとして基板をエッチングすることにより微細パターンを形成することが行われている。

【0003】 従来このようなフォトリソグラフィにおいて用いられる感放射線性樹脂組成物としては種々のものが提案されており、一例を挙げると、ポジ型では、アルカリ可溶性ノボラック樹脂と感光成分であるキノンジアジド基含有化合物を組み合わせたもの (特開平 7-120914)、ネガ型では、アルカリ可溶性ノボラック樹脂と架橋剤としてアルコキシメチル化メラミン、酸発生剤としてハロゲン化トリアジンを組み合わせたもの

(特開平 5-303196) などがある。ところで、フ

ォトレジストを用いて基板を精度よくエッチングするためには、レジストパターンと基板との高い密着性が要求される。レジストパターンと基板との密着性を改善する方法として、プロセス的には、現像により得られたフォトレジストのパターンをベーク (加熱処理) する、いわゆるポストベークが提案され、実施されている。また、材料面からはベンゾイミダゾール類、ポリベンゾイミダゾール類などの密着性向上剤をポジ型フォトレジストに含有させる (特開平 6-27657)、或いはベンゾトリアゾール類をネガ型フォトレジストに含有させる (特開平 8-339087) など、感放射線性樹脂組成物に密着性向上剤を添加することが提案されている。

【0004】 しかしながら、レジストと基板との密着性改善のためにポストベークを行った場合、特にネガ型フォトレジストでは、このポストベークによりその後のフォトレジストの剥離が困難になることは広く知られている。また、ポジ型レジストでは一般的にフォトレジストが剥離液に溶解しながら剥離されていくのに対して、ネガ型レジストでは通常フォトレジストが膨潤し、溶解せずに剥がれるように剥離されるが、このように剥がれるようにフォトレジストが剥離されると、これらが基板に再付着してパターン欠陥の原因ともなるという問題もある。また、特に ITO (Indium Tin Oxide) などの基板は、空気中のアミン等の塩基性成分を吸収し、これにより、露光によってフォトレジスト中に発生した酸が失活し、フォトレジストと基板の界面でパターンに食い込みが生じるという問題がある。そこで、良好なレジストパターンを形成することができると共に、基板に対する高い密着性を有し、かつ剥離液等に容易に溶解し得る高い剥離性を有するフォトレジストが望まれていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明は、アルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型或いはポジ型感放射線性樹脂組成物のいずれの場合においても、シリコン基板、金属膜基板および金属酸化膜基板などの基板上に、アンダーカットやフットイングがなく良好なパターンを形成することができ、密着性向上のために現像後の加熱処理をおこなった後でも剥離液により容易に溶解剥離させることのできる感放射線性樹脂組成物を提供することを目的とする。

## 【0006】

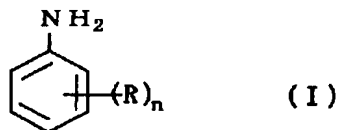
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意検討の結果、アルカリ可溶性樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物に、アルカリ可溶性樹脂として、下記一般式

(I) で表される化合物を単量体の一成分とするアルカリ可溶性樹脂 (以下、「アニリン変成樹脂」ともいう。) を含有せしめることにより上記目的を達成することを見い出して、本発明を成したものである。すなわち、本発明は、アルカリ可溶性樹脂を含有す

## 3

る感放射線性樹脂組成物において、該アルカリ可溶性樹脂が、少なくとも、下記一般式 (I) で表される化合物を単量体の一成分とするアルカリ可溶性樹脂を含むものであることを特徴とする感放射線性樹脂組成物である。

【化 2】



(式中、Rは水酸基または炭素数1～4のアルキル基を表し、nは0または1～3の整数を表し、nが2または3のときには、各Rは同一でも異なるものでもよい。)

【0007】本発明で用いられるアニリン変成樹脂としては、上記一般式 (I) で表わされる化合物とフェノール類とを、ホルマリンなどのアルデヒド類で重縮合することによって得られるものが最も好ましいものである。この重縮合アニリン変性樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物について、以下本発明を更に詳細に説明する。

【0008】まず、アニリン変成樹脂を構成する単量体成分として用いられる、一般式 (I) で表わされる化合物としては、アニリン、2,3-ジメチルアニリン、2,4-ジメチルアニリン、2,5-ジメチルアニリン、2,6-ジメチルアニリン、3,4-ジメチルアニリン、3,5-ジメチルアニリン、2,6-ジエチルアニリン、2,6-ジイソプロピルアニリン、3,5-ジ-tert-ブチルアニリン、2,4,6-トリメチルアニリン、2,4,6-トリ-tert-ブチルアニリン等が挙げられる。これらの化合物は、単独で或いは2種以上の混合物として用いることができる。

【0009】また、上記重縮合樹脂の原料として用いられるフェノール類としては、従来アルカリ可溶性樹脂を形成するために用いられていたフェノール類のいずれをも用いることができる。これらフェノール類を具体的に例示すると、フェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,3,4-トリメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、2,4,5-トリメチルフェノール、メチレンビスフェノール、メチレンビスp-クレゾール、レゾルシン、カテコール、2-メチルレゾルシン、4-メチルレゾルシン、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2,3-ジクロロフェノール、m-メトキシフェノール、p-メトキシフェノール、p-ブトキシフェノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、2,3-ジエチルフェ

## 4

ノール、2,5-ジエチルフェノール、p-イソプロピルフェノール、α-ナフトール、β-ナフトールなどが挙げられる。これらの化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0010】更に、アルデヒド類としては、ホルマリンの他、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどを単独または複数の混合で用いることができる。

10 【0011】本発明で用いられる重縮合アニリン変成樹脂は、公知のノボラック型フェノール樹脂と同様の方法、すなわちフェノール類等とアルデヒド類とを酸触媒共存下で昇温し、反応させることにより容易に得ることができる。具体的には、本発明に係るアニリン変性樹脂は、通常フェノール類100重量部に対して、一般式 (I) で表される化合物0.1～60重量部、アルデヒド類10～20重量部、蔭酸1～3重量部の割合で混合し、反応温度85～95℃で最低4時間反応させることにより製造される。

20 【0012】また、本発明に係るアニリン変性樹脂としては、重量平均分子量が500～10,000、好ましくは1,000～5,000のものを好適に使用できる。

【0013】得られたアニリン変成樹脂は単独であるいはアニリン未変成の従来公知のアルカリ可溶性樹脂と組み合わせ使用することができる。アニリン変成樹脂とともに用いることができるアルカリ可溶性樹脂としては、上記フェノール類の少なくとも1種と、アルデヒド類の少なくとも1種との重縮合により得られるノボラック樹脂が好ましい。一般式 (I) で表わされる化合物の全アルカリ可溶性樹脂中の含有量は、0.1～40重量%が好ましく、更に好ましくは、1～30重量%である。

【0014】本発明のアニリン変成樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物は、ポジ型或いはネガ型のいずれのものでもよい。ポジ型感放射線性樹脂組成物としては、感光剤としてキノンジアジド基を含む化合物を用いる、いわゆるキノンジアジド-ノボラックタイプの感放射線性樹脂組成物が代表的なものとして挙げられる。このキノンジアジド-ノボラックタイプの感放射線性樹脂組成物には、アルカリ可溶性樹脂として、上記重縮合アニリン変性樹脂、及び、必要に応じノボラック樹脂のようなキノンジアジド-ノボラック系レジストで用いられている公知のアルカリ可溶性樹脂が用いられる。

【0015】また、キノンジアジド基を含む感光剤としては、従来キノンジアジド-ノボラック系レジストで用いられている公知の感光剤のいずれのものをも用いることができる。この感光剤としては、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドやベンゾキノンジアジドスルホン酸クロリドと、この酸クロリドと縮合反応可能な官能基

## 5

を有する低分子化合物または高分子化合物とを反応させることによって得られた化合物が好ましい。ここで酸クロリドと縮合可能な官能基としては水酸基、アミノ基等が挙げられるが、特に水酸基が好適である。水酸基を含む酸クロリドと縮合可能な化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン等のヒドロキシベンゾフェノン類、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)プロパン等のヒドロキシフェニルアルカン類、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン、4, 4', 2'', 3'', 4''-ペンタヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン等のヒドロキシトリフェニルメタン類等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組合わせて用いてもよい。キノンジアジド基を含む感光剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常5~50重量部、好ましくは、10~40重量部である。

【0016】本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物の代表的なものとしては、アルカリ可溶性ベース樹脂、架橋剤、酸発生剤から成る3成分系化学増幅型ネガ型レジストが挙げられる。まず、アルカリ可溶性ベース樹脂としては、上記重縮合アニリン変性樹脂及び必要に応じノブラック樹脂のような従来3成分系化学増幅型ネガ型レジストでアルカリ可溶性ベース樹脂として用いられているものが用いられる。

【0017】また、この化学増幅型ネガ型レジストの架橋剤としては、従来化学増幅型ネガ型レジストの架橋剤として用いられているものはいずれのものをも用いることができる。架橋剤の例としては、メラミン系、グアナミン系および尿素系低分子誘導体のほかに、アルコキシアルキル化メラミン樹脂、アルコキシアルキル化ベンゾグアナミン樹脂、アルコキシアルキル化尿素樹脂などのアルコキシアルキル化アミノ樹脂を好ましいものとして挙げることができる。これらアルコキシアルキル化アミノ樹脂の具体例としては、メトキシメチル化メラミン樹脂、エトキシメチル化メラミン樹脂、プロボキシメチル化メラミン樹脂、ブトキシメチル化メラミン樹脂、エトキシメチル化ベンゾグアナミン樹脂、メトキシメチル化尿素樹脂、エトキシメチル化尿素樹脂、プロボキシメチル化尿素樹脂、ブトキシメチル化尿素樹脂などが挙げられる。また、メラミン系、グアナミン系および尿素系低

## 6

分子誘導体としては、メトキシメチル化メラミン、エトキシメチル化メラミン、プロボキシメチル化メラミン、ブトキシメチル化メラミン、ヘキサメチロールメラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メチル化ベンゾグアナミン、モノメチロール尿素、ジメチロール尿素が挙げられる。これらの中でもメラミン系、ベンゾグアナミン系低分子誘導体、アルコキシアルキル化ベンゾグアナミン樹脂、アルコキシアルキル化メラミン樹脂が好ましい。これら架橋剤は、単独でまたは2種以上混合して使用することができ、その配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常2~50重量部、好ましくは、5~30重量部である。

【0018】また、酸発生剤としては、オニウム塩では、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等が、ハロゲン含有化合物では、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等が、ジアゾケトン化合物では、1, 3-ジケトン-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等が、スルホン化合物では、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホンルスルホン等が、スルホン酸化合物では、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホナート等が挙げられる。これらの酸発生剤は、単独でまたは2種以上混合して使用することができ、その配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常0.1~10重量部、好ましくは、0.5~5.0重量部である。

【0019】更に、化学増幅型ネガ型レジストには、添加剤として塩基性化合物を配合することが好ましい。この塩基性化合物は、露光により酸発生剤から生じた酸のレジスト膜中における拡散現象を制御し、解像度を向上させたり、露光裕度等を向上させることができる。このような塩基性化合物としては、第1級、第2級、第3級の脂肪族アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、アルキル基、アリール基などを有する窒素化合物、アミド基またはイミド基含有化合物等を挙げることが出来る。

【0020】本発明のポジ型およびネガ型感放射線性樹脂組成物を溶解させる溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリ

10

20

30

40

50

ル、乳酸エチル等の乳酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用される。

【0021】本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じ染料、接着助剤および界面活性剤等を配合することができる。染料の例としては、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等が、接着助剤の例としては、アルキルイミダゾリン、酪酸、アルキル酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルメチルエーテル、t-ブチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー、シラン等が、界面活性剤の例としては、非イオン系界面活性剤、例えばポリグリコール類とその誘導体、すなわちポリプロピレングリコールまたはポリオキシエチレンラウリルエーテルなど、フッ素含有界面活性剤、例えばフロラード（商品名、住友3M社製）、メガファック（商品名、大日本インキ化学工業社製）、スルフロン（商品名、旭ガラス社製）、または有機シロキサン界面活性剤、例えばKP341（商品名、信越化学工業社製）が挙げられる。

#### 【0022】

【実施例】以下に本発明をその実施例をもって説明するが、本発明の態様はこれらの実施例に限定されるべきものではない。

#### 【0023】合成例1（アニリン変成樹脂Aの合成）

m-クレゾール/p-クレゾールを6/4の比率で混ぜた混合クレゾール100重量部に対し、アニリン20重量部、37重量%ホルムアルデヒド45重量部、蔞酸1.8重量部の割合で仕込み、反応温度90℃で4時間反応させた。このアニリン変成樹脂Aの分子量はポリスチレン換算で1,800であった。

#### 合成例2（アニリン変成樹脂Bの合成）

混合クレゾール100重量部に代えて、o-クレゾール100重量部を用いる外は合成例1と同様にして、アニリン変成樹脂Bを得た。

#### 【0024】実施例1～3

m、p-クレゾールノボラック樹脂（m-クレゾール/p-クレゾール=6/4、ポリスチレン換算重量平均分

子量10,000）、感光剤として2,3,4-トリハイドロキシベンゾフェノン-o-ナフトキノン-1,2-ジアジドスルホン酸トリエステル、合成例1で得られたアニリン変性樹脂Aを各々表1の比率でプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解した後、テフロン（登録商標）製の0.2μmメンブランフィルターでろ過し、本発明のポジ型フォトレジスト組成物を調製した。この組成物をITO膜付き4インチシリコンウェハー上に回転塗布し、100℃、90秒間ホットプレートにてベークし、1.5μm厚のレジスト膜を得た。このレジスト膜にGCA社製g線ステッパー（DSW6400、NA=0.42）にて露光を行った後、0.9重量%水酸化カリウム水溶液により、60秒間現像を行い、パターン形成を行った。ここで得られたパターンをマスクとして、塩酸と塩化第二鉄の混合液によりエッチングを行い、シリコンウェハー上にレジスト付きITOのパターンを形成した。ここでエッチング時間は、レジストが塗布されていないITO基板をエッチング液に浸漬し、ITO膜が完全にエッチングされて取り除かれる時間、すなわちジャストエッチ時間とした。エッチング後、走査型電子顕微鏡（SEM）にて5μmのラインパターンの形状を観察を行った。また、一般に現像後、ポストベークを行うと基板との密着性が向上する。そこで、現像後エッチング前に130℃、3分間のポストベークを行った後に、前記同様エッチング処理を行い、SEMにてラインパターンの形状を観察した。結果を表1に示す。アニリン変成樹脂の添加により、ポストベークを行わなくてもアンダーカットを低減することができるあるいはアンダーカットをほとんどなくすることができること、またポストベークを行なうことにより、確実にアンダーカットをなくすることができることが分かる。

#### 【0025】比較例1

アニリン変性樹脂を添加しないことを除き実施例1を繰り返し行い、エッチング後のラインパターンの形状を観察した。結果を表1に示す。現像後ポストベークを行わない場合には、大きなアンダーカットが観察された。また現像後ポストベークを行った場合にも、アンダーカットは低減されたものの、なくすることはできなかった。

#### 【0026】

【表1】

	ノボラック樹脂/感光剤	アニリン変成樹脂A	ラインパターンの形状 (ポストベークなし)	ラインパターンの形状 (ポストベークあり)
実施例1	100/15	5	△	○
実施例2	100/15	10	○	○
実施例3	100/15	15	○	○
比較例1	100/15	0	×	△

○：アンダーカットほとんどなし △：アンダーカット低減 ×：アンダーカットあり

#### 【0027】実施例4～6

実施例1～3で得られたフォトレジスト組成物を用い、

実施例1～3と同様にしてパターンの形成を行った。パターン形成後各々のパターンを実施例1～3と同様にし

てエッチングした後、剥離液としてリムーバー100（クラリアントジャパン社製）を用い、35℃で浸漬法にて300秒間レジストの剥離処理をした。また、現像後に130、150、170℃の温度で各々5分間のポストベークを行った以外は同様にして剥離処理を行った。これらの結果を、表2に示す。ポストベークを行わない場合および現像後に130、150、170℃の温度で各々5分間のポストベークを行った後場合のいずれにおいても、フォトレジストは溶解しながら剥離された。

【0028】比較例2

	ノボラック樹脂/感光剤	アニリン変成樹脂	ポストベークなし	130℃	150℃	170℃
実施例4	100/15	5	○	○	○	×
実施例5	100/15	10	○	○	○	○
実施例6	100/15	15	○	○	○	○
比較例2	100/15	0	○	×	×	×

○：溶解剥離可    ×：溶解剥離不可

【0030】

実施例7

m、p-クレゾールノボラック樹脂

100重量部

（m-クレゾール/p-クレゾール=6/4、

ポリスチレン換算重量平均分子量4000）

エトキシメチル化ベンゾグアナミン樹脂

25重量部

2，4，6-トリス（トリクロロメチル）トリアジン

3重量部

合成例1のアニリン変性樹脂A

20重量部

水酸化テトラブチルアンモニウム

0.5重量部

をブロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解した後、テフロン製の0.2μmメンブランフィルターでろ過し、ネガ型フォトレジスト組成物を調製した。

【0031】この組成物をITO膜付き4インチシリコンウェハー上に回転塗布し、100℃、90秒間ホットプレートにてベーク後、1.5μm厚のレジスト膜を得た。このレジスト膜にGCA社製g線ステッパー（DSW6400，NA=0.42）にて露光を行った後、130℃で90秒間PEB（ポスト・エクスポージャー・ベーク）を行い、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液により60秒間現像を行い、パターン形成を行った。また、ここで得られたパターンをマスクとして、塩酸と塩化第二鉄の混合液によりエッチングを行い、シリコンウェハー上にレジスト付きITOのパターンを形成した。エッチングの前後に、走査型電子顕微鏡（SEM）にて5μmのラインパターンの形状を観察したところ、アンダーカットのほとんどない良好なパターンが観察された。また、現像後に140℃、3分間のポストベーク処理を行った場合はさらに良好なパターンが観察された。次に、形成したパターンを剥離液であるリムーバー100（クラリアントジャパン社製）を用い、23℃で浸漬法にて60秒間レジストの剥離処理をしたところ、溶解しながら剥離された。また、現像後に

比較例1と同様にフォトレジスト組成物を調製し、同様にパターン形成を行った。実施例4と同様に、エッチング後、剥離処理を行った結果、および現像後各130、150、170℃のポストベークを行った後、エッチング、剥離処理を行った結果を表2に示す。ポストベークを行った場合は所定時間内に剥離されず、剥離時間を延長すると、溶解しながらではなく剥がれるように剥離された。

【0029】

10 【表2】

140℃、3分間のポストベークを行った後、同様に剥離処理を行ってもフォトレジストは溶解しながら剥離された。

30 【0032】実施例8

合成例2で得られたアニリン変成樹脂Bを用いる以外は実施例7と同様にしてフォトレジストを調整し、ラインパターンの形成、エッチング、エッチング前後のラインパターンの形状の観察を行った。また、実施例7同様に、形成したパターンの剥離処理をしたところ、溶解しながら、剥離された。また、現像後に140℃、3分間のポストベークを行った後、同様に剥離処理を行ってもフォトレジストは溶解しながら剥離された。

【0033】比較例3

40 アニリン変成樹脂を添加しないこと以外は実施例7と同様にしてフォトレジスト組成物を調整し、同様にラインパターンの形成、エッチング、エッチング前後のラインパターンの形状を観察を行ったところ、大きなアンダーカットが観察された。また実施例7同様、現像後にポストベークを行っても、アンダーカットを完全に抑制することはできなかった。さらに、実施例7同様、形成したラインパターンを剥離処理したところ、剥離することができなかった。剥離時間を延長すると、剥がれるように剥離され、未溶解フォトレジスト残渣が浮遊していた。

50 以上の実施例7、8および比較例3結果をまとめ、表3

に示す。

【0034】

【表3】

	ラインパターン形状				剥離状態	
	エッチング前*1		エッチング後*2			
ボーストパターンの有無	なし	あり	なし	あり	なし	あり
実施例7	○	○	△	○	溶解剥離可	溶解剥離可
実施例8	○	○	△	○	溶解剥離可	溶解剥離可
比較例3	×	△	×	△	溶解剥離不可	溶解剥離不可

\*1 エッチング前 ○:パターンの食い込みなし △:パターンの食い込み低減  
×:パターンの食い込みあり

\*2 エッチング後 ○:アンダーカットなし △:アンダーカット低減 ×:アンダーカットあり

【0035】

【発明の効果】本発明は、良好なパターンを形成することができ、また特に基板に対する高い密着性を有し、かつ剥離液により剥がれ型の剥離ではなく、溶解剥離によ

り容易に除去することができる感放射線性樹脂を提供することができ、この感放射線性樹脂組成物は半導体デバイスや液晶表示の製造において好適に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 晴彦  
東京都八王子市高倉町52-18 パーシモン  
ヒルズ 403

Fターム(参考) 2H025 AA03 AA14 AA16 AB16 AB17  
AC01 AD01 AD03 BE00 BE01  
CB19 CB28 CB45 CB47 CB52  
CC17 FA48